

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-194162

(43)Date of publication of application : 31.07.1990

(51)Int.Cl.

C23C 14/14

C23C 14/16

C23C 28/02

(21)Application number : 01-005091

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 11.01.1989

(72)Inventor : TANAKA SHOHEI
SATO HIROSHI
TOYAMA MASAO
NISHIMOTO HIDETOSHI
IKEDA TSUGUMOTO
KAWAFUKU JIYUNJI
KATO ATSUSHI
MIYAKE SHOJI

(30)Priority

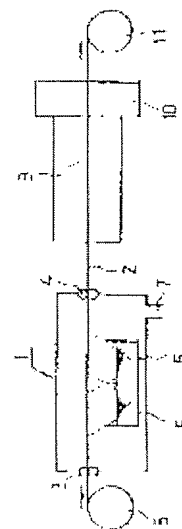
Priority number : 63258116 Priority date : 13.10.1988 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF ZN-MG ALLOY PLATED METALLIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To alloy Zn and Mg plating layers and to prevent the interlaminar exfoliation of the plating layers at the time of working and the exfoliation of the alloyed plating layer and a coating film by heating and holding the Zn and Mg plating layers successively laminated on the surface of a metallic material.

CONSTITUTION: A steel sheet 2 uncoiled from a payoff reel 8 is introduced into a vapor deposition chamber 1 through sealing rolls 3 and Zn and Mg evaporated from vessels 5, 6 are deposited on the sheet 2 to form plating layers. The sheet 2 may be plated with Zn and Mg by any means. The sheet 2 with the plating layers passes through sealing rolls 4 and immediately sent to a heater 9, where it is heated to $\geq 150^{\circ}\text{C}$ to alloy the plating layers by counter diffusion. The sheet 2 is then cooled with a cooler 10 and coiled around a reel 11. By this method, a nearly uniform Zn-Mg alloy can be formed in the alloyed plating layer in the entire thickness direction, the purpose can be attained and the corrosion resistance of the plated steel sheet can further be improved.



⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-194162

⑬ Int. Cl.⁴ ⑭ 識別記号 ⑮ 庁内整理番号 ⑯ 公開 平成2年(1990)7月31日
 C 23 C 14/14 8722-4K
 14/16 8722-4K
 28/02 0813-4K
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑰ 発明の名称 Zn-Mg合金めっき金属材料の製造方法

⑱ 特 願 平1-5091

⑲ 出 願 平1(1989)1月11日

優先権主張 ⑳ 昭63(1988)10月13日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 昭63-258116

⑳ 発 明 者	田 中 昌 平	兵庫県神戸市垂水区千鳥が丘1-9-7-301
㉑ 発 明 者	佐 藤 廣 士	兵庫県神戸市東灘区住吉宮町7-3-27
㉒ 発 明 者	外 山 雅 雄	兵庫県箕面市箕面8-18-22
㉓ 発 明 者	西 本 英 敏	兵庫県三木市緑が丘町東4-7-16
㉔ 発 明 者	池 田 賢 基	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
㉕ 発 明 者	川 福 純 司	兵庫県神戸市東灘区魚崎中町1-1-24
㉖ 発 明 者	加 藤 淳	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
㉗ 発 明 者	三 宅 昭 二	兵庫県加古川市平岡町二俣1009
㉘ 出 願 人	株式会社神戸製鋼所	兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
㉙ 代 理 人	弁理士 植木 久一	

明 細 書

1. 発明の名称

Zn-Mg合金めっき金属材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属材料の表面にZnめっき層を形成し、その上層にMgめっき層を積層した後、当該めっき層を加熱保持することにより、ZnとMgを相互に拡散させて合金化することを特徴とするZn-Mg合金めっき金属材料の製造方法。

(2) 金属材料の表面にZnめっき層を形成し、その上層にめっき付着量がZnめっき量の1/20〜1/4となるようにMgめっき層を積層した後、当該めっき層を150℃以上に加熱保持することにより、ZnとMgを相互に拡散させて合金化することを特徴とするZn-Mg合金めっき金属材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、めっき層の密着性が良く且つ加工性の優れたZn-Mg合金めっき金属材料、並びに

めっき層密着性及び加工性に加えて耐食性にも優れたZn-Mg合金めっき金属材料の製造方法に関するものである。

尚本発明の適用対象となる金属材料としては、鉄、各種合金鋼、アルミニウム等様々の金属材料が挙げられ、その形状も板状、棒状、管状、波板状あるいはL字もしくはH字断面等の異形棒状等様々の形状のものが対象となるが、本明細書では最も代表的な鋼板に適用する場合を主体にして説明する。

〔従来の技術〕

自動車や車輻のボディー材、家庭用電化製品の外板あるいは各種建材等に用いられる防錆鋼板としては、これまで主としてZnめっき鋼板が使用されてきた。しかしながら上記用途に求められる防錆レベルが高まるにつれて、従来のZnめっき鋼板では要求を満たすことができなくなり、防錆効果の向上を期して様々の複合めっきが検討されている。

その中でZn-Mg系のめっきは、Zn-A1

特開平2-194162 (2)

めっき等と共に防錆効果の優れたものとして注目されている。

【発明が解決しようとする課題】

蒸着法によってZn-Mg系めっき鋼板を連続的に製造しようとするれば第3図（概略縦断面説明図）に示す様な蒸着めっき方法が考えられる。第3図において1は蒸着室、2は鋼板、3、4はシールロール、5、6はめっき金属用容器、7は真空排気口を夫々示す。この装置を用いてZnとMgのめっきを行なうに当たっては、めっき金属用容器5、5内にZnとMgを別々に入れ、表面の清浄化された鋼板2を適当な速度で矢印方向へ走行させながら、蒸着室1を真空引きすると共に図示しない加熱手段によってZnとMgを加熱しこれらを蒸発させ、鋼板2の表面にZnとMgの蒸着めっきを行なう。この様な蒸着めっき法では、ZnとMgの両金属蒸気を均一な混合状態にして鋼板上へ蒸着させるということが簡単にはできず、鋼板2の走行方向に沿って、たとえば第4図に断面を模式的に示す如くまずZn（又は

Mg）蒸着めっき層が形成され、次いで蒸発領域が重なり合うし部分（第3図）ではZnとMgの混合蒸着めっき層が形成された後、Mg（又はZn）蒸着めっき層が形成されることになる。ところで純Zn層、Zn-Mg合金層及び純Mg層の硬度はかなり異なるので、該めっき鋼板にプレス成形加工等を施したときには、上記めっき層の硬度差に起因して当該めっき層がフレーキング等の層間剥離現象を起こし、剥離しためっき層がプレス金型に付着することによる（ビックアップ現象）プレス歪がめっき表面に生じ、外観を悪くするだけでなく耐食性等も悪くなる。更に第4図のような構造では耐食性の発現にも悪影響が表れてくる。たとえばMgは活性の高い金属であって酸素イオン等のハロゲンイオンの存在する環境下ではアノード反応（活性溶解）を起こし、ひいては水素の発生を伴うカソード反応を引き起こすが、純Mg層が素地鋼板側に存在する場合は、めっき層のピンホール部や加工傷等を起点として最下層の純Mg層が優先的に腐食され、それに伴

う水素ガスの発生によってめっき層が膨れ素地鋼板から剥離するという現象を誘発する。

他方、純Mg層が表層部に位置する場合は、該めっき鋼板を塗装して使用するとき、塗膜とめっき層の界面で塗膜剥離の活性溶解が起こり、それに伴う水素の発生による塗膜膨れ（アノード膨れ、カソード膨れ）及び塗膜剥離を引き起こすので、塗装鋼板用のめっき鋼板素材としての適性も失なわれる。

本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、Zn-Mgよりなるめっき層を厚さ方向全体に亘ってほぼ均一なZn-Mg合金とし、めっき層内の硬度差に起因する加工時の層間剥離現象を防止すると共に、純Mg層が形成されない様にするによりMgの活性溶解によるめっき層の剥離や塗膜剥離を防止することのできる技術を開発しようとするものであり、さらに合金組成を工夫することによりZn-Mg合金めっき層の耐食性を一層向上させようとするものである。

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決することのできた本発明に係るZn-Mg合金めっき金属材料とは、金属材料の表面に、Zn-Mg相互拡散層が形成されたことを要旨とするものであり、該相互拡散層を形成する為の手段は金属材料の表面にZnめっき層とMgめっき層を蒸着法によって別個に又はそれらの中間にZn-Mg合金めっき層を介して両めっき層を形成し、次いで当該めっき層を加熱保持することにより、ZnとMgを相互に拡散させて合金化するところに要旨を有するものであり、特に耐食性の一層の改善をはかるに当たっては、Znめっき層の上層に積層するMgめっき層のめっき付着量をZnめっき量の1/20～1/4に規定し、且つ相互拡散の為に当該めっき層を150℃以上に加熱保持する点に要旨が存在する。

【作用及び実施例】

本発明者らは従来技術に見られる前述の様な問題点を解消するため、Zn-Mg系めっき層を厚さ方向全体に亘って均一なZn-Mg合金とする

特開平2-194162 (3)

ことのできる様なめっき法を開発すべく種々研究を行なった。しかしながら蒸着めっき法を採用する限りZnとMgの蒸気圧が異なるため均一なZn-Mg合金層を得ることは困難であると思われた。また電気めっき法を採用しようとしても、Mgの酸化還元電位がかなり卑であり、水溶液中からのMgの電析は不可能で、たとえ水溶液中にZnイオンとMgイオンの両者を混在させてもZnしか電析されない。

非水溶液からのZn-Mgめっきの電析は原理的には可能であるが、電流効率の低さ、安全上の問題等から工業的製造法として採用するには無理がある。

溶融めっき法でZn-Mg合金めっき層を形成するためには、Zn-Mg合金の溶融浴に鋼板を浸漬する必要があるが、Mgは酸素との親和力が極めて高く、該浴の表面にはMgOを主体とするドロス(トップドロス)が多量に発生して原料の歩留りを低下させる他、得られためっき鋼板の表面をドロスが汚染するという問題もあり実用性を

欠く。

よって電気めっき法や溶融めっき法でZn-Mg合金めっき鋼板を製造することは、工業的にみて不利な点が多く、本発明者らは蒸着法の採用を前提として更に研究を進めた。

ところがその後更に研究を進めるうち、ZnとMgが層状に独立して又は一部ラップして形成されためっき層であっても、当該めっき層を加熱保持してやれば、Zn層とMg層の間で相互拡散が起こり、ほぼ均一なZn-Mg合金層が形成されることを知った。

即ち下記第1表は、蒸着めっき法によりZn-Mg 2層めっき層(Znめっき付着量20g/a²)を形成した後、素材鋼板を加熱・保持したときの、各めっき層におけるZnとMgの存在状態並びに耐食性を調べた結果を示したものである。この表からも明らかである様にZn-Mg 2層めっき層を加熱保持することによりZn層とMg層の間で相互拡散による合金化が進行してついには純Zn層及びMg層が完全に消失し、ほぼ均一な

Zn-Mg合金のみからなるめっき層を得ることができる。

(以下表)



第 1 表

No.	めっき層の厚さ		加熱温度 (℃)	加熱時間 (分)	めっき層の構成					耐食性			
	(μm)	{%}			Zn	Zn ₂ FeS ₂	Zn-Mg	Mg	無塩酸	塩酸			
実験例	1	1	5	10	無	有	有	有	有	有	有	○	○
	2	2	10	10	無	有	有	有	有	有	有	○	○
	3	3	10	20	無	有	有	有	有	有	有	○	○
	4	3	10	30	無	有	有	有	有	有	有	○	○
	5	5	15	30	無	有	有	有	有	有	有	○	○
	6	3	15	30	無	有	有	有	有	有	有	○	○
比較例	7	5	25	30	無	有	有	有	有	有	有	○	○
	8	—	—	—	有	有	有	有	有	有	有	×	×
	9	16	16	10	有	有	有	有	有	有	有	×	×
	10	2	2.5	30	有	有	有	有	有	有	有	×	×
	11	2	10	90	有	有	有	有	有	有	有	×	×
	12	2	40	30	有	有	有	有	有	有	有	×	×

* 耐食性：塩酸試験は試験に与けるが精製塩酸(40%)の塩酸試験に与ける
塩酸試験(クロム酸あり)の塩酸試験に与ける
塩酸試験(クロム酸あり)の塩酸試験に与ける

○：優 △：良 ×：不可

特開平2-194162 (4)

第1表からも明らかである様に、当初ZnとMgが独立して層状に形成されためっき層であっても、これを好ましくは150℃以上の温度に加熱保持すれば層状のめっき層内でZnとMgの相互拡散が起こり、最終的にはめっき層全体が当初のZnとMgの含有比率に対応する組成のZn-Mg合金となることが分かる。その結果、従来の蒸着法で得られた様な純Mg層の存在によるMgの活性溶解（アノード反応）やそれに伴う水素発生（カソード反応）に起因するめっき層の剥離や腐蝕割欠が防止されるほか、めっき層内における腐蝕に起因する加工時の層間剥離も防止され、品質の良いZn-Mg合金めっき鋼板を提供し得ることになった。

相互拡散のための加熱保持条件については、加熱保持温度を150℃以上とすることが好ましく、最も好ましいのは200～350℃の範囲である。即ち加熱保持温度が150℃未満では相互拡散を十分に進めることが難しく、Zn層やMg層が合金化されずに残存する。一方350℃を超

えると下層Znめっき層と素地鋼板との間で拡散が起こり易くなり、ZnとFeの金属間化合物が生成し加工性が劣化する。

また加熱保持時間については加熱保持温度やめっき層厚さによっても変わるので一律に規定することは適当でないが、最も一般的な範囲は1～10分程度である。又本発明においては、Mgが非常に酸化されやすい金属であることから加熱処理時の雰囲気はN₂等の非酸化性雰囲気とすることが望ましい。

ところで前記アノード反応やカソード反応を防止するだけでなく、耐食性の一層の改善をはかるためにはZn-Mg合金の組成を適切に制御することが必要である。

即ち本発明者等の研究によれば、加熱処理後のめっき組成においてMg含有量が5～20%であるZn-Mg合金めっき鋼板は耐食性においてもっとも優れた性質を示し、この範囲をはずれるとMg層が残存しない場合でも耐食性の評価は若干低下する。そして上記Zn-5～20%Mg組

成の合金めっき層を得るにはMgめっき付着量をZnめっき付着量の1/20～1/4の範囲となるように制御する必要がある。即ちMgめっき付着量が1/20未満では加熱処理後もMg含有量が十分とは言えず耐食性の向上は期待できない。一方Mgめっき付着量が1/4を超えるとMg含有量が多いため加熱後の耐食性に問題が生じる。

また耐食性を改善するには上記の如くめっき付着量を制御した上で加熱保持条件を第5図に示す様に150℃以上とする必要があり、且つ保持時間を1分間以上に設定することが必要であり、150℃未満では拡散不足によって十分な耐食性を得ることができず、また加熱時間が1分未満でもやはり拡散が不十分となって耐食性向上効果が得られない。

ところでZnとMgよりなる層状めっき層を形成するための手段として最も実用性が高いのは蒸着めっき法である。たとえば第1図は層状めっきの形成に蒸着法を採用した本発明の実施例を示す概念図であり、パイオフリール8から繰り出した鋼

板2をシールロール3を通して蒸着室1内へ送り、めっき金属用容器5、6から蒸発するZnとMgを鋼板2に蒸着させる。この場合、蒸着めっき層は第4図に示した様に純Zn、Zn-Mg合金、純Mgが層状に形成された3層構造のものとなるが、本発明においては加熱処理によってZn-Mg合金めっき層を形成するのでZn又はMgのめっき手段については限定されず、Zn層とMg層が形成されているものの全てを対象とする。そしてそれらの混合合金層の有無や内容等は本発明対象を逸脱する理由とはならない。蒸着めっき層の形成された鋼板2はシールロール4から運出された後直ちに加熱装置1へ送られ、この部分で150℃以上の温度に加熱される。こうしてめっき層内における相互拡散により合金化された後、冷却装置10で冷却されて巻取りロール11に巻取られる。この場合、めっき層の厚さは鋼板2の走行速度や各金属の蒸発量等によって調整すればよく、まためっき層を構成するZnとMgの含有比率は各金属用容器5、6からのZn及びMgの

特開平2-194162 (5)

蒸発量比率を変えることによって調整すればよい。また相互拡散のための加熱保持時間は、銅板2の走行速度あるいは加熱装置9内における銅板2の走行長さによってコントロールすればよい。

第2図は本発明の他の実施例を示したものであり、蒸着室1を2つのブースに分割し、夫々のブースでZnとMgを別々に蒸着めっきする様に構成したものである。この場合蒸着めっき層は純Znと純Mgよりなる2層構造のものとなるが、これに所定の加熱処理を施すとこれらが相互に拡散して合金化し、ほぼ均一なZn-Mg合金層が形成される。

尚上記2つの実施例のうち特に第1図に示した方法であれば、前述の如く蒸着めっき工程中Zn蒸気とMg蒸気の蒸着領域が重なる部分でZn-Mg合金めっき層が形成されることになり、その分だけ相互拡散のための所要時間を短縮することができるので、生産効率を高めることが可能となる。

割れや剥離を起こすことがない。

② 合金をほぼ均一なZn-Mg合金層とすることができるので、純Mg層の存在に起因するアノード反応及びカソード反応を無くすることができ、めっき層の剥離及び塗装銅板として用いたときの塗膜剥離を可及的に防止することができる。その結果、Zn-Mg合金めっき層が有する優れた防錆効果及び塗装下地としての耐アルカリ性等が極めて有効に発揮される。

又金属材料の表面にZnめっき層を形成し、その上層にめっき付着量がZnめっき量の1/20～1/4となるようにMgめっき層を積層した後、150℃以上で加熱保持することにより、前記効果に加えて耐食性の一層優れたZn-Mg合金めっき金属材料を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1、2図は本発明の実施例を示す概念図、第3図は従来の蒸着めっき法を示す縦断面説明図、第4図は従来の蒸着めっき法により得たZn-Mg合金めっき層を示す縦断面説明図、第5図は加熱温度と耐食性の関係を示すグラフである。

ところで上記の実施例ではいずれも蒸着めっき後加熱装置9を通すことにより合金化させる例を示したが、このほか蒸着めっき時の凝縮熱を利用して相互拡散を行なわせることもできる。即ち従来技術においても素材銅板2は蒸着に先立ってある程度予熱されているが、このときの熱量と蒸着時の凝縮熱によって銅板はかなり昇温するので、この昇温した蒸着めっき銅板を従来の如く強制冷却又は放冷するのではなく、そのまま保温室に導入し、必要により不足分の熱を補給するという方法をとれば、相互拡散による合金化を遂行することができる。

〔発明の効果〕

本発明は以上の様に構成されており、少なくともZn層とMg層が層状に形成されためっき層を加熱保持するだけで合金を均一なZn-Mg合金めっき層とすることができ、次の様な効果を楽しみ得ることになった。

①めっき層の成分組成が均一であって硬質歪がなく、成形加工を施した場合でもめっき層に

Mg系めっき層を示す断面説明図、第5図は加熱温度と耐食性の関係を示すグラフである。

- | | |
|---------------|------------|
| 1: 蒸着室 | 2: 銅板 |
| 3, 4: シールロール | |
| 5, 6: めっき金属容器 | |
| 7: 真空排気口 | 8: ベイオフリール |
| 9: 加熱装置 | 10: 冷却装置 |
| 11: 番取りロール | |

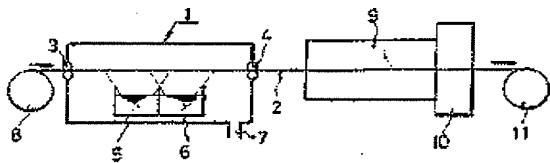
出願人 株式会社神戸製鋼所

代理人 弁理士 植木 久

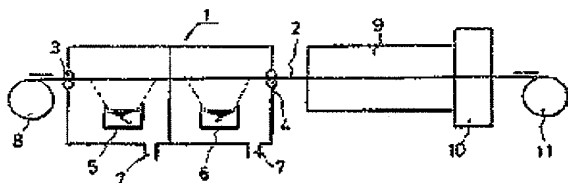


特開平2-194162 (6)

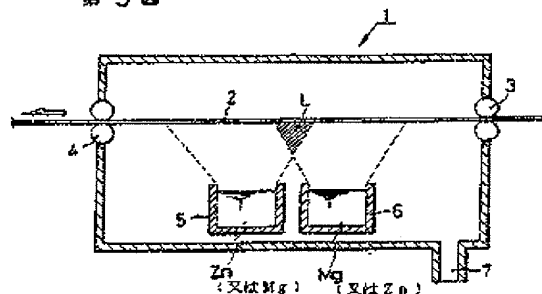
第1図



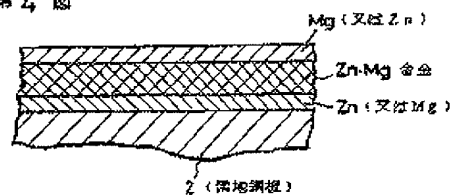
第2図



第3図



第4図



第5図

